

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra energetiky

Denitrifikace spalin regeneračního kotle metodou SNCR

Emissions of NO_x from Recovery Boiler and Its Reductoion with SNCR

Student:

Pavel Vavříčka

Vedoucí bakalářské práce:


Ing. Karel Borovec, Ph.D.

Ostrava 2012

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě 16. května 2012


podpis studenta

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta strojní
Katedra energetiky

Zadání bakalářské práce

Student: **Pavel Vavříčka**
Studijní program: B2341 Strojírenství
Studijní obor: 3907R009 Provoz energetických zařízení
Téma: **Redukce emisí NO_x z regeneračního kotle metodou SNCR**
Emissions of NO_x from Recovery Boiler and Its Reduction with SNCR

Zásady pro vypracování:

1. Popište hlavní mechanismy tvorby NO_x ze spalovacích procesů.
2. Uveďte hlavní důvody, které vyžadují instalaci DeNO_x opatření.
3. Zpracujte přehled hlavních technologií pro snížení emisí NO_x.
4. Popište technologii regeneračního kotle a zdůvodněte vhodnost využití metody SNCR pro redukci emisí NO_x z regeneračního kotle.
5. Navrhnete experimentální ověření účinnosti metody SNCR na regeneračním kotli.
6. Realizace experimentu.
7. Výsledky.
8. Zhodnocení provozu SNCR na regeneračním kotli.

Seznam doporučené odborné literatury:

BOROVEC, K. *Tvorba N₂O ze spalovacích procesů*. Disertační práce. Ostrava 2003.
VEJVODA J., MACHAČ P., BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. 1. vydání. Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, Praha 2003.
BERNAUER, B., MARKVART, M., OBALOVÁ, L., FOTT, P. Způsoby odstraňování oxidu dusného z odpadních plynů průmyslových a spalovacích procesů. *Chemické listy* 95, s. 392 – 399, 2001.
RUBEK, J., PLISKA, J. Moderní trendy v optimalizaci provozu elektráren a tepláren. *Automa*, 2007, roč. 13, č. 5, s. 28–30.


Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Karel Borovec, Ph.D.**

Datum zadání: 16.12.2011

Datum odevzdání: 21.05.2012




prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D.
vedoucí katedry


prof. Ing. Radim Farana, CSc.
děkan fakulty

Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě : 16. května 2012


.....
podpis

Jméno a příjmení autora práce:

Pavel Vavříčka

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Frýdek-Místek

ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VAVŘIČKA, P. Denitrifikace spalin regeneračního kotle metodou SNCR: bakalářská práce. Ostrava : VŠB - Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky, 2012, 46 s. Vedoucí práce: Borovec, K.

Bakalářská práce se zabývá popisem denitrifikace spalin regeneračního kotle metodou selektivní nekatalytické redukce. V úvodní části jsou popsány mechanismy vzniku NO_x ve velkých spalovacích zařízeních včetně dopadů na životní prostředí, emisní limity a popis dostupných technologií k jejich eliminaci. V následující části je popis kotelní jednotky v kontextu komplexnosti provozu a vlastního denitrifikačního zařízení. V závěrečné části je popsáno experimentální měření za provozu kotle a dokumentována účinnost zařízení.

ANNOTATION OF BACHELOR THESIS

VAVŘIČKA, P. Emissions of NO_x from Recovery Boiler and Its Reductoion with SNCR. Bachelor thesis: VŠB –Technical University of Ostrava, Faculty of Engineering, Department of Energy, 2012, p 46 Thesis head: Borovec, K.

This thesis deals with the description of the flue gas denitrification Recovery Boiler method selective non-catalytic reduction. In the introductory section describes the mechanisms of NO_x in large combustion plants, including environmental impacts, emission limits and description of available technologies to eliminate them. The following is a description of the boiler unit complexity in the context of its own operation and denitrification facilities. In the final section described experimental measurements for boiler operation and documented the effectiveness of the device.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	7
0. Úvod.....	8
1.Oxidy dusíku.....	10
1.1.Vznik emisí NOX ve stacionárních spalovacích zařízeních.....	12
1.1.1.Palivové NOX.....	12
1.1.2.Termický NO.....	13
1.1.3.Promptní NOX.....	14
1.2.Enviromentální dopady.....	16
2.Legislativa ochrany ovzduší v ČR.....	17
2.1.Rozdělení zdrojů emisí.....	17
2.2.Emisní limity.....	17
2.3.Emisní limity NOX.....	18
3.Metody snižování emisí NOX.....	22
3.1.Primární metody.....	22
3.1.1.Spalování paliva se sníženým přebytkem vzduchu.....	22
3.1.2.Snížení teploty přehřívání vzduchu.....	23
3.1.3.Podstechiometrické spalování.....	23
3.1.4.Recirkulace spalin.....	24
3.1.5.Zavádění vzduchu nad hořáky.....	24
3.1.6.Postupný přívod sekundárního paliva a spalovacího vzduchu.....	24
3.2.Sekundární metody.....	25
3.2.1.Selektivní katalytická redukce (SCR).....	25
3.2.2.Selektivní nekatalytická redukce (SNCR).....	26
4.Využití SNCR v praxi.....	28
4.1.Regenerační kotel.....	28
4.2.Popis kotle.....	29
4.3.Zdroje NOX.....	31
4.4.Emisní limity RK.....	31
4.5.Možnosti redukce emisí RK.....	32
4.5.1.Popis denitrifikačního zařízení.....	33
5.Ověření účinnosti zařízení experimentem.....	36
5.1.Popis experimentu.....	36
5.2.Průběh měření.....	37
5.3.Výsledky měření.....	40
6.Závěr.....	43
7.Seznam použité literatury.....	45

Seznam použitých zkratk a symbolů

c	koncentrace
CO(NH ₂) ₂	močovina
CO _x	oxidy uhlíku (obecně)
denox	denitrifikační
EKO	ekonomizér
HCN	kyanovodík
HNO ₂	kyselina dusičitá
HNO ₃	kyselina dusičná
LUWO	ohřívák vzduchu
mg·m ⁻³	miligram na metr krychlový
Mg(HSO ₃) ₂	hydrogensířičitan hořečnatý (magnesiumbisulfit)
MgO	oxid hořečnatý
Pa	Pascal
W	Watt
N ₂	molekulární dusík
N ₂ O	oxid dusný
NH ₃	amoniak
NO	oxid dusnatý
NO ₂	oxid dusičitý
NO _x	oxidy dusíku (obecně)
NSR	normalizovaný stechiometrický poměr
OFA	sekundární vzduch (z angl.: Over Fire Air)
pH	vodíkový exponent
Q _i	výhřevnost
RK	regenerační kotel
SCR	selektivní katalytická redukce
SH	přehřívák páry
SNCR	selektivní katalytická redukce
SO _x	oxidy síry (obecně)
TO	teplotní okénko
TZL	tuhé znečišťující látky

0. Úvod

Tato práce si klade za cíl popsat a experimentálním měřením prokázat funkčnost denitrifikačního zařízení regeneračního kotle zařazeného v technologickém celku výrobce celulózy Biocelu Paskov. Popisuje emise NO_x podle podmínek, za kterých ve velkých zdrojích znečištění vznikají, dopady imisí na životní prostředí a státem určené emisní limity. Další oblastí, kterou se práce zabývá je popis dostupných technologických postupů a technických prostředků k omezení množství vypouštěných emisí NO_x .

Spalování.

Spalovací proces ve smyslu rychlé exotermické reakce, při níž se transformuje energie chemické vazby paliva za vzniku produktů hoření a tepla, je pro potřeby současné společnosti [1] procesem nenahraditelným. I přes snahu o jeho nahrazování šetrnějšími technologiemi, doprovázenou masivními materiálními náklady, v současnosti tyto zatím stále nejsou k dispozici v takovém množství, aby ho mohly rovnocenně nahradit.

Dalším důležitým argumentem, který udržuje spalování na samém vrcholu využívání zdrojů je skutečnost, že se jedná o technologicky zvládnutý, prověřený, spolehlivý a při dodržování daných podmínek bezpečný proces. Důsledkem těchto skutečností je jeho ekonomická výhodnost.

Uplatnění nachází v mnoha oblastech činnosti, zvláště pak v:

- energetice
- dopravě
- chemickém průmyslu
- odpadovém hospodářství

Spalovací proces, i přes značný pokrok spojený s používáním moderních řídicích systémů, novátorských konstrukčních řešení a aplikací nejnovějších poznatků, sebou stále kromě výše uvedených kladných efektů přináší i stránku negativní. Touto je na prvním zhoršování kvality ovzduší plynnými emisemi.

Spaliny a jejich složení.

Chemické složení spalin je odvislé od složení paliva a spalovacího vzduchu, konstrukčního řešení zařízení a fyzikálně-chemických podmínek za kterých proces probíhá. Pokud pomineme speciální případy je možno obecně charakterizovat spaliny jako směs vodní páry, tuhých znečišťujících látek (TZL), inertního plynu (N_2), oxidů uhlíku (CO_x), síry (SO_x) a dusíku (NO_x). Mechanismy vzniku jednotlivých polutantů jsou vyjádřeny rovnicemi (1 - 3). Mechanismus vzniku oxidů dusíku je popsán samostatně v kap. 2.1



Spaliny jsou v obrovských množstvích produkovány industriální společností a na životní prostředí působí těžce únosnou zátěží. Jako jedny z komplexních problémů, které vyplývají ze znečišťování atmosféry, jsou v současnosti stále živě diskutovaná témata klimatických změn a poškozování ozónové vrstvy.

Kromě globálních dopadů na atmosféru, které lze řešit politicky pouze na mezinárodní úrovni, jsou zde i neméně významné dopady lokální (smogové situace v aglomeracích), které lze mírnit pomocí národní legislativy. Do této se nakonec promítají i důsledky mezivládních dohod o omezení produkce emisí. Státní správa pak ekonomickými a právními nástroji nutí producenty znečišťujících látek k úpravám technologických procesů, modernizaci stávajících zdrojů znečištění, nebo instalacím dodatečných eliminačních zařízení.

1. Oxidy dusíku

Dusík vytváří s kyslíkem pět sloučenin, oxidů.[4] Jsou jimi oxid dusný (N_2O), oxid dusnatý (NO), oxid dusitý (N_2O_3), oxid dusičitý (NO_2) a oxid dusičný (N_2O_5). Jejich vlastnosti zobrazuje tabulka 2.

Tabulka 2 : Vybrané chemické vlastnosti oxidů dusíku

	hustota při 20°C [kg·m ⁻³]	teplota varu [°C]	vzhled
N_2O	1,9778	-88,48	bezbarvý
NO	1,3400	-151,70	bezbarvý
N_2O_3	1,4470	3,00	namodralý
NO_2 ¹⁾	1,4490	21,20	červenohnědý
N_2O_5	1,6410	30,00 ²⁾	bezbarvé krystaly

pozn.: ¹⁾ monomerní forma ²⁾ sublimační teplota

Z pohledu ochrany ovzduší jsou významné zejména NO a NO_2 , souhrnně označovány NO_x , dále N_2O , ostatní z tohoto hlediska význam nemají.

oxid dusnatý plyn, silně reaktivní s atmosférickým ozónem, reakce s kyslíkem probíhá mnohem pomaleji (4 - 5)



oxid dusičitý plyn, prudce jedovatý, při skupenských přechodech se vyskytuje i v dimorfní formě N_2O_4

oxid dusný plyn, dlouhodobé vdechování může způsobit útlum činnosti organismu a smrt zadušením příp. zástavou srdeční činnosti. Totéž platí pro krátkodobé intenzivní vdechování. Při teplotě nad 600°C dochází k jeho termickému rozkladu na neškodné složky rovnice(6), za běžných atmosférických teplot velmi stabilní sloučenina

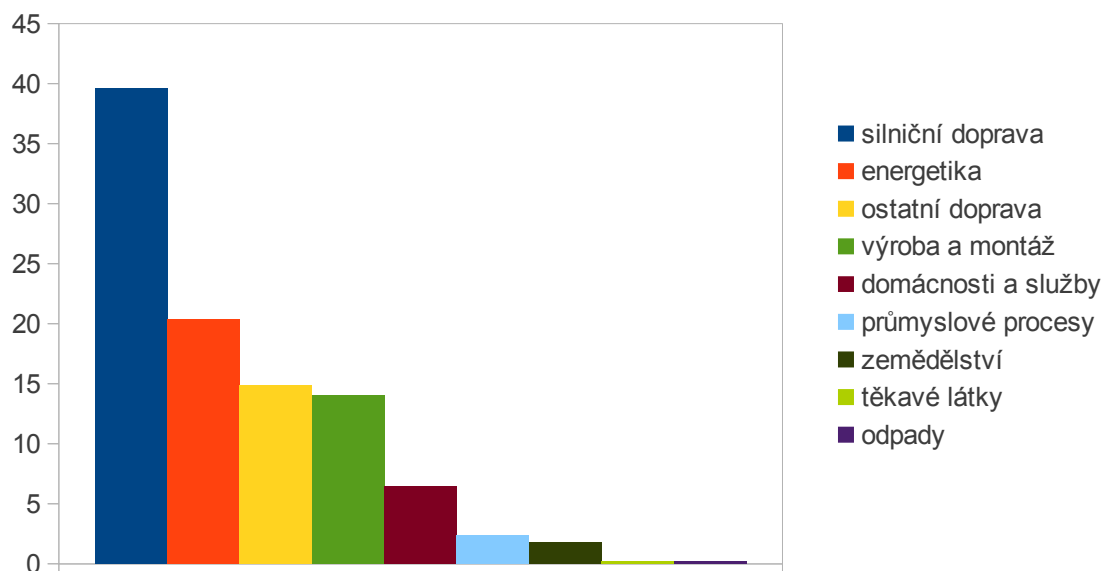


Zdroje NO_x do atmosféry jsou rozděleny na:

- přírodní, základními zdroji jsou:
 - oxidace atmosférického dusíku
 - blesky
 - požáry
 - denitrifikace půdy
 - oxidace amoniaku a NO₂
- antropogenní, základními zdroji jsou:
 - spalování fosilních paliv
 - spalování biomasy a požáry

Největší část emisí NO_x je způsobena spalováním fosilních paliv v silniční dopravě, kde je tato skutečnost zapříčiněna podmínkami při jejich spalování (vysoký tlak a teplota). Dalším významným zdrojem emisí NO_x je energetika. Přehled hlavních zdrojů prezentuje graf č.3.

Graf 1 – Antropogenní zdroje NO_x [3]



1.1. Vznik emisí NO_x ve stacionárních spalovacích zařízeních

(Zpracováno podle [1]) Zdroje NO_x ze spalovacích procesů u stacionárních zdrojů dělíme do tří skupin podle podmínek jejich vzniku na palivové, termické a promptní.

1.1.1. Palivové NO_x

Tvoří až 80% emisí NO_x vznikajících při spalování. Zvláště se to týká procesu spalování hnědého uhlí a biomasy. Vznikají oxidací dusíku vázaného v palivu ve formě dusíkatých sloučenin vzdušným kyslíkem. Rovnice (7) vyjadřuje reakci dusíku s kyslíkem.



Nutno podotknout, že tato rovnice (7) neposkytuje přesný popis děje a je pouze sumární rovnicí hmotové bilance. Chemismus reakce je složitý, vede přes meziprodukty (HCN, NH₃) a všechny interakce mezi jednotlivými fázemi (plynné, pevné, kapalné) nejsou zcela popsány. Nicméně dovoluje vyvodit obecný závěr, že tvorba palivového NO_x je přímo závislá na obsahu dusíku v palivu a tuto závislost kvantifikovat konverzním faktorem γ (8)

$$\gamma = \frac{A}{B} [-] \quad (8)$$

- A hmotnost dusíku přeměněného na NO
- B hmotnost dusíku vázaného v palivu

Průběh hodnot funkce konverzního faktoru má nelineární průběh a se zvětšujícím se hmotnostním podílem dusíku v palivu se snižuje. Zároveň je přímo úměrně závislá na přebytku kyslíku v oblasti plamene a pouze slabě závislá na teplotě, pokud tato dosahuje hodnot nad 900°C. Konverzní faktory pro základní druhy paliv zobrazuje Tabulka č.2

Tabulka 2: Konverzní faktory

palivo - technologie		konverzní faktor v
černé uhlí	práškové kotle	0,1 – 0,6
	roštové kotle	0,08 – 0,2
hnědé uhlí	práškové kotle	0,1 – 0,3
	roštové kotle	
komunální odpad		0,12 – 0,7
fluidní spalování	stacionární kotle	0,1 – 0,3
	cirkulační kotle	0 – 0,025
ropné produkty	těžký topný olej	0,4 – 0,5
	plynový olej, petrolej	0,85 – 0,1

Při spalování pevných paliv většina palivového NO_x (až 80%) vzniká z prchavé hořlaviny, uvolňované v první fázi hoření. Závislost koncentrace NO_x pro teplotní interval 900 – 1800°C vyjadřuje rovnice (9)

$$C_{\text{NO}} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{NOmax}} \cdot C_{\text{O}_2}^2 \cdot (T_{\text{max}} - 1025)^{0,33} \quad (9)$$

kde: C_{NOmax} koncentrace NO ve spalínách při $v = 1$ [-]
 C_{O_2} střední koncentrace kyslíku v zóně hoření
 T_{max} maximální teplota v zóně hoření

Tato rovnice naznačuje možnost omezení tvorby emisí NO_x , a to zejména snížením koncentrace molekulárního kyslíku v prostoru hoření a méně výrazně pak snížením maximálních teplot plamene.

1.1.2. Termický NO

Při vzniku NO_x tímto způsobem mají roli disociovaný kyslík a dusík, sumární rovnice je stejná jako u palivových NO_x (7).

Vznik a přírůstek termických NO_x v závislosti na teplotě spalování a reakční dobou je popsán [1] Zeldovičovou rovnicí (10). a tuto závislost prezentuje i Graf 2.

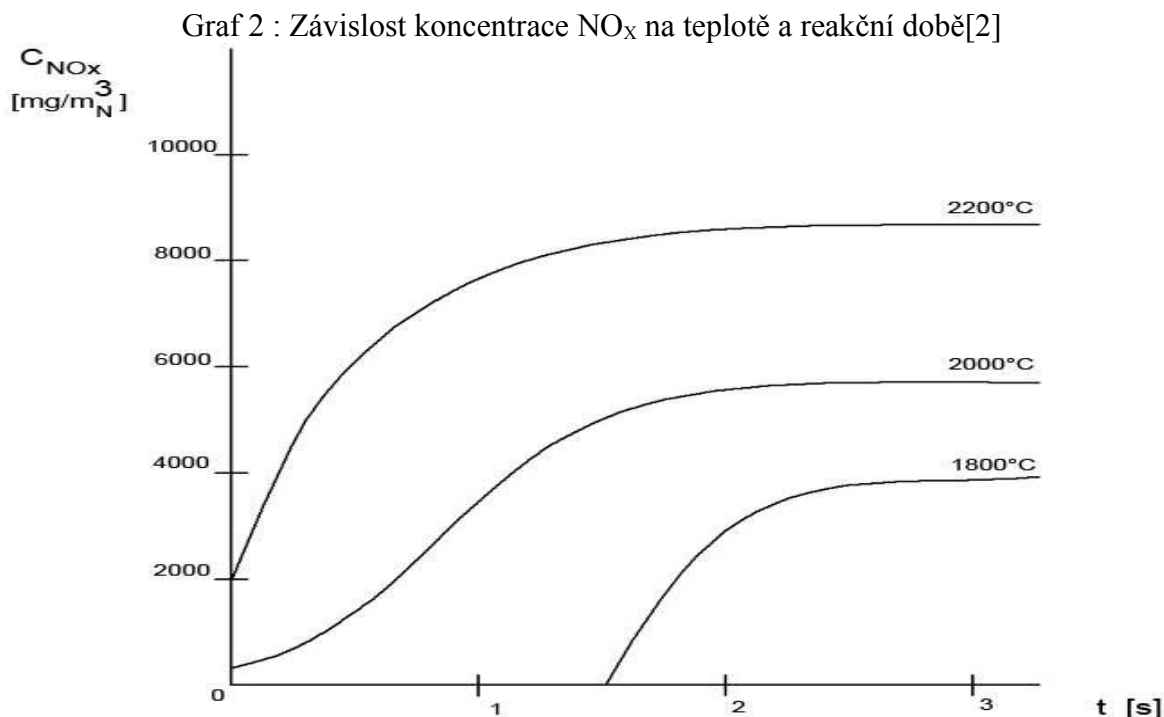
$$\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = K_1 \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot K_2 \cdot C_{\text{NO}}^R \quad (10)$$

kde C_{NO}^R je rovnovážná koncentrace NO

$$C_{NO}^R = 4,6 \cdot \left[(C_{O_2} \cdot C_{N_2})^{\frac{-21500}{R \cdot T}} \right]^{0,5}$$

a konstanty $K_1 = (6 \cdot 10^6)^{\frac{-542}{R \cdot T}}$

$$K_2 = (3 \cdot 10^6)^{\frac{-360}{R \cdot T}}$$



Z rovnice rychlosti reakce (10) i z grafu 2 vyplývá, že tvorba termických NO_x silně závisí na maximální teplotě a době trvání reakce, kterou lze popsat rychlostí poklesu teplot v zóně maximálních teplot. Pro omezení termických NO_x je proto žádoucí snížení teplotního maxima a zkrácení reakční doby.

1.1.3. Promptní NO_x

Na mechanismu vzniku se na rozdíl od přecházejícího mechanismu podílí molekulární dusík v reakcích s radikály vznikajícími termickým rozkladem paliva. Je podmíněn spalováním uhlovodíkových paliv a paliv s obsahem dusíku, nevyskytuje se při spalování vodíku nebo oxidu uhelnatého.

Děj probíhá velmi rychle v úzké části okraje plamene, je velmi slabě závislý na teplotě plamene a výrazně závislý na přebytku vzduchu, kdy jeho intenzita je nejsilnější při

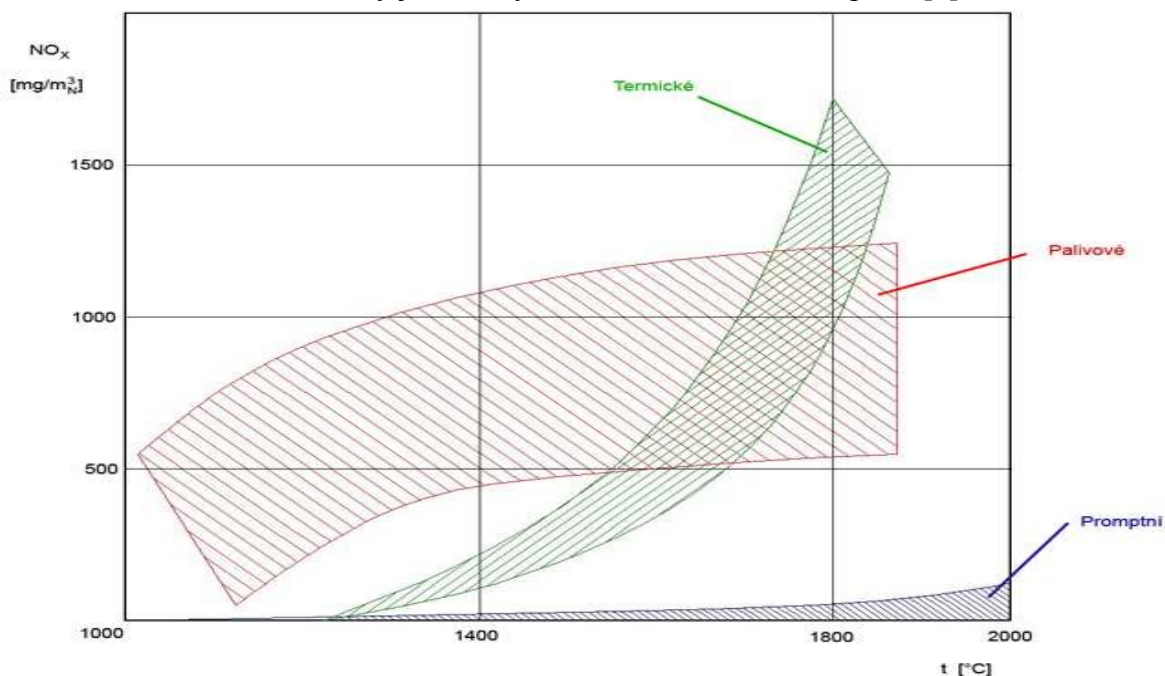
stechiometrickém spalování. Obsah promptních NO_x je ve velkých spalovacích nízky.

Tyto tři mechanismy, při nichž se při spalování vytváří palivové, termické a promptní NO_x se podílejí na vzniku emisí NO_x . Jejich vzájemný poměr je dán dvěma hlavními faktory.

- obsahem dusíku v palivu
- teplotou plamene

Vzájemný poměr palivových, termických a promptních NO_x v závislosti na teplotě je zobrazen na grafu 3.

Graf 3: Podíly jednotlivých NO_x v závislosti na teplotě [3]



Jak je z grafu 3 patrné, při spalování paliv do teploty cca 1200 °C vznikají promptní a pokud palivo obsahuje dusík i palivové NO_x . Při dosažení nejobvyklejších teplot v intervalu 1200 – 1700 °C se tvoří NO_x všemi třemi mechanismy; při teplotách nad 1700 °C je potlačena dominance palivových NO_x a nejdůležitějším mechanismem je vznik termických NO_x .

1.2. Enviromentální dopady

Jednotlivé druhy oxidů dusíku se ve svých účincích na životní prostředí a na zdraví člověka odlišují. Obě hlavní složky jsou pro člověka jedovaté, ale zatímco oxid dusičitý účinkuje zánětlivě už při nízkých koncentracích, oxid dusnatý hraje v lidském organismu důležitou roli a zdraví ohrožuje až při velkých koncentracích.

Oxid dusnatý (NO): reaguje s vodní párou za vzniku nestabilní kyseliny dusičité (11), která se následně rozpadá na kyselinu dusičnou (12):



dále způsobuje :

- ohřívání atmosféry, skleníkový plyn
- poškozování ozonoféry
- eutrofizaci půdy, vzniklá kyselina dusičná může dále reagovat s prachovými částicemi v atmosféře za vzniku dusičnanů. Ta je deštěm zanášena do půdy a povrchových vod.

Oxid dusičitý (NO₂) způsobuje:

- otravu organismů, je jedovatý
- eutrofizaci půdy (viz předchozí odstavec)
- smog, je jeho hlavní složkou. Fotodisociací a reakcí s kyslíkem (13 a 14) vytváří jedovatý přízemní ozón O₃



Oxid dusný (N₂O) způsobuje:

- ohřívání atmosféry, skleníkový plyn
- poškozování ozonoféry, zdrojem je troposférický N₂O uvolňovaný do stratosféry



2. Legislativa ochrany ovzduší v ČR

V České legislativě je nejdůležitějším nástrojem Zákon č.86/2002 Sb. O ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší).

Ten upravuje podmínky produkce emisí, vymezuje ohlašovací povinnost, stanovuje sazby poplatků za emise znečišťujících látek, produkovaných zvláště velkými, velkými a středními zdroji a upravuje další administrativní úkony.

2.1. Rozdělení zdrojů emisí

Ve smyslu zákona č.86/2002 Sb. se zdroje rozdělují do základních skupin na:

- stacionární:
 - podle míry svého vlivu na kvalitu ovzduší na kategorie
 - zvláště velké (jmenovitý tepelný příkon > 50 MW)
 - velké ($5 < \text{jmenovitý tepelný výkon} < 50$ [MW])
 - střední ($0,2 < \text{jmenovitý tepelný výkon} < 5$ [MW])
 - malé (jmenovitý tepelný výkon $< 0,2$ MW)
 - podle technického a technologického uspořádání
 - zařízení primárně určené k produkci tepla a jeho přímé spotřebě nebo k transformaci (výtopenské, teplárenské nebo elektrárenské zdroje)
 - spalovny odpadů a zařízení schválená pro spalování odpadů
 - ostatní stacionární zdroje
- mobilní:
 - dopravní prostředky
 - nesilniční stroje
 - přenosná nářadí vybavená spalovacím motorem

2.2. Emisní limity

Vlastním nástrojem k regulaci jsou emisní limity nastavené nařízením vlády

č. 146/2007 Sb. o emisních limitech a dalších podmínkách provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší, který doplňuje zákon. V této normě jsou konkrétně stanoveny maximální koncentrace škodlivých látek (SO_2 , NO_x , TZL) v emisích pro jednotlivé zdroje tak jak je zákon rozděluje. Další normou je vyhláška č. 205/2009 Sb. o zjišťování emisí ze stacionárních zdrojů a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. Tato stanovuje obecné emisní limity znečišťujících látek, rozsah a způsob měření emisí znečišťujících látek u stacionárních zdrojů a jejich vyhodnocování.

Měření koncentrací škodlivin na které má daný zdroj stanoveny limity je povinen zajistit provozovatel zdroje je rozděleno na dva základní druhy:

- jednorázové měření emisí znečišťujících látek – předepsáno pro zvláště velké, velké a střední zdroje a je prováděno v časových intervalech dle jejich kategorizace
- kontinuální měření - předepsáno pro zvláště velké a velké zdroje pokud se dodržení emisního limitu dosahuje úpravou technologického řízení a zároveň jen pro tu složku, která svým úhrnným ročním množstvím překračuje jmenovitě stanovený limit

Metody měření a výpočtů jsou předepsány normami, konkrétně pro NO_x to je ČSN EN 14792: Stacionární zdroje emisí - Stanovení oxidů dusíku (NO_x) - Referenční chemiluminiscenční metoda

2.3. Emisní limity NO_x

Dle § 54 zákona č.86/2002 Sb jsou zvláště velké a velké zdroje znečištění rozděleny do tří skupin podle data stavebního povolení s upřesňujícími podmínkami, kde pro každou jednu platí odlišné emisní limity uvedené dále v Nařízení vlády č. 146/2007 Sb.

Rozdělení do skupin dle § 54 zákona č.86/2002 Sb a emisní limity uvedené v příloze Nařízení vlády č. 146/2007 Sb :

„Zdroje, na které bylo vydáno stavební povolení u prvního objektu zdroje nebo jiné obdobné rozhodnutí (například povolení ke změně stavby u zdroje) 1. ledna 2003 nebo později. Provozovatelé jsou povinni plnit emisní limity a další podmínky stanovené nařízením vlády č. 146/2007 Sb. pro tyto zdroje od účinnosti tohoto zákona. To platí i pro nové části zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a více, na něž bylo vydáno stavební povolení a byly uvedeny do provozu 1. ledna 2003 nebo později u spalovacích zdrojů uvedených v odstavcích 7 a 8, kterým budou emisní limity stanoveny jako hodnoty odpovídající celkovému jmenovitému příkonu zdroje.“[11] Tyto limity jsou uvedeny v tabulce č.3.

Tabulka 3: Emisní limity pro zdroje znečištění dle § 54 zákona č.86/2002 Sb. odst. 6 uvedené v Nařízení vlády č. 146/2007 Sb[12]

palivo	tepelný výkon [MW]			
	50 - 100	>100 - 300	>300 - 500	>500
biomasa	400	300	200	200
tuhé palivo ve fluidním topeništi	400	200	200	200
ostatní tuhá paliva	400	200	200	200
kapalné palivo	400 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾
plynné palivo - obecně	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾
zemní plyn	150 ¹⁾ 50 ²⁾	150 ¹⁾ 50 ²⁾	100 ¹⁾ 50 ²⁾	100 ¹⁾
koksárenský plyn a plyny z ocelářského průmyslu	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾
vysokopecní plyn	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾	200 ¹⁾ 120 ²⁾
zkapalněný plyn	200 ²⁾	200 ¹⁾ 50 ²⁾	200 ¹⁾ 50 ²⁾	200 ¹⁾ 50 ²⁾

¹⁾Nevztahuje se na plynové turbíny.

²⁾Vztahuje se pouze na zdroje s jedinou plynovou turbínou s jmenovitým tepelným příkonem ≥ 50 MW a na provozní stavy, při kterých je překročeno 70 % instalovaného tepelného příkonu. Tyto limity se nevztahují na plynové turbíny určené pro použití v mimořádných případech, jsou-li v provozu méně než 500 hodin za rok. Provozovatel každoročně předkládá krajskému úřadu a inspekci průkaznou informaci o využití provozní době. V případě spalování kapalných paliv se stanovený emisní limit vztahuje jen na plynové turbíny spalující lehké a střední frakce zpracování ropy.

„Zdroje, na které bylo vydáno stavební povolení u prvního objektu zdroje nebo jiné obdobné rozhodnutí do 1. července 1987, plní emisní limity a další podmínky platné u zdroje před dnem účinnosti tohoto zákona. Provozovatelé jsou povinni do 30. června 2004 předložit plán snižování emisí u stacionárního zdroje s cílem splnit emisní strop a další úkoly vyplývající z národního programu snižování emisí, pokud závazně nevyhlásí plán útlumu provozování zdroje formou písemného závazku provozovatele předaného ministerstvu nejpozději do 30. června 2004. Písemný závazek a plán útlumu musí dokladovat, že zdroj bude provozován po 1. lednu 2008 do 31. prosince 2015, nejvýše však po celkovou dobu 20 000 hodin. Emisní strop bude pro zdroje stanoven na základě skutečných ročních emisí tuhých znečišťujících látek, oxidu siřičitého a oxidů dusíku za 5 let provozování zdroje do roku 2000 včetně, a to přepočtem ze skutečně dosahovaných hodnot koncentrací jmenovaných znečišťujících látek v odpadním plynu na hodnoty emisních limitů stanovené prováděcím právním předpisem zdrojům podle § 54 odst. 8 od 1. ledna 2003.“[11]. Limity pro tuto skupinu jsou uvedeny v tabulce č.4.

Tabulka 4: Emisní limity pro zdroje znečištění dle § 54 zákona č.86/2002 Sb. odst. 7 uvedené v Nařízení vlády č. 146/2007 Sb.[12]

palivo	tepelný výkon [MW]		
	< 50	50 - 300	> 300
tuhé palivo ve fluidním topeništi	400	400	400
tuhé palivo ve výtavném topeništi	1100	1100	1100
tuhé palivo v ostatních topeništích ¹⁾	650	650	650
kapalné palivo	450	450	450
plynné palivo - obecně	200 300 ²⁾	200 300 ²⁾	200 300 ²⁾
plynné palivo mimo paliv z VDS ³⁾ a koksárenský plyn	200 300 ²⁾	200 300 ²⁾	200 300 ²⁾
zkapalněný plyn	300	300	300

¹⁾Též granulační nebo roštové kotle s přiřazenými fluidními reaktory, jejich kombinace s fluidními ohništi nebo rekonstrukce těchto kotlů s využitím prvků fluidní techniky.

²⁾ Při spalování propanu či butanu nebo jejich směsí.

³⁾ VDS = veřejné distribuční síť

„Zdroje, na které bylo vydáno stavební povolení u prvního objektu zdroje nebo jiné obdobné rozhodnutí (například povolení ke změně stavby u zdroje s výjimkou výstavby odsiřovacího zařízení zajišťujícího stupeň odsíření stanovený prováděcím právním předpisem) od 1. července 1987 do 31. prosince 2002, jsou povinni plnit emisní limity a další podmínky pro tyto zdroje stanovené v prováděcím právním předpisu nejpozději od 1. ledna 2003. Do uvedeného data plní provozovatel emisní limity platné u spalovacího zdroje před dnem účinnosti tohoto zákona. To platí i pro nové části zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a více, na které bylo vydáno stavební povolení a které byly uvedeny do provozu v období od 1. července 1987 do 31. prosince 2002 u spalovacích zdrojů uvedených v odstavci 7, kterým budou emisní limity stanoveny jako hodnoty odpovídající celkovému jmenovitému příkonu zdroje. Povinnosti uložené odpovídající celkovému jmenovitému příkonu zdroje. Povinnosti uložené tímto zákonem se nevztahují na provozovatele stacionárních zdrojů uvedené ve smlouvě, kterou Česká republika přistupuje k Evropské unii, v rozsahu, který tato smlouva stanoví, a po dobu v ní uvedenou.“[11]. Limity pro tuto skupinu jsou uvedeny v tabulce č.5.

Tabulka 5: Emisní limity pro zdroje znečištění dle § 54 zákona č.86/2002 Sb.odst. 8 uvedené v Nařízení vlády č. 146/2007 Sb[12]

palivo	tepelný výkon [MW]			
	50 - 100	>100 - 300	>300 - 500	>500
tuhé palivo ve fluidním topeništi	400 200 ¹⁾	400	400	400
tuhé palivo ve výtavném topeništi	600	600	600	500
tuhé palivo v ostatních topeništi	600	600	600	500
kapalné palivo	450	450	450	400
plynné palivo - obecně	200 300 ²⁾	200 300 ²⁾	200 300 ²⁾	200
plynná paliva ze zplyňování – zbytky po rafinaci	300	300	300	200
vysokopecní plyn	300	300	300	200
koksárenský plyn a plyny z ocelářského průmyslu	300	300	300	200
zkapalněný plyn	300	300	300	200

¹⁾platí od 1. ledna 2016

²⁾Propan, butan nebo jejich směsi

3. Metody snižování emisí NO_x

(Zpracováno dle [2].) Metody pro snížení emisí NO_x jsou rozděleny do dvou skupin

- primární: spočívají v principu omezování jejich tvorby v procesu spalování v ohništi
- sekundární: eliminace vzniklých NO_x chemickými denitrifikačními metodami

3.1. Primární metody

Primární metody lze shrnout podle metody do dvou základních skupin:

- snižování teplotních maxim
 - snížení teploty spalovacího vzduchu (předehřevu)
 - recirkulace spalin
 - chlazení plamene (tvar spalovací komory, rychlejší odvod tepla)
 - rovnoměrné rozdělení teplot v topeništi
 - náhrada výhřevných paliv za méně výhřevná
- snížení obsahu kyslíku v plameni
 - snížení přebytku vzduchu
 - recirkulace spalin
 - podstechiometrické spalování s přívodem sekundárního vzduchu
 - postupný přívod sekundárního paliva

3.1.1. Spalování paliva se sníženým přebytkem vzduchu

Při snížení přebytku vzduchu dojde k omezení tvorby palivových NO_x. Kladem této jednoduché metody je, že nevyžaduje žádné dodatečné technické prostředky nebo konstrukční úpravy zařízení. Dalším přínosem této metody je zmenšený objem spalin (komínové ztráty), což v důsledku může vést ke zvýšení účinnosti kotle.

Negativem je zvýšená tvorba sazí způsobujících na teplosměnných plochách nánosy a zvýšená tvorba oxidu uhelnatého. Kromě toho, že sám je jedovatou sloučeninou vytváří ve spalovací komoře redukční prostředí a tím i příhodné podmínky pro korozi zařízení. Dalším negativním důsledkem je zvýšená ztráta nedopalem.

3.1.2. Snížení teploty přehřívání vzduchu

Tímto jednoduchým opatřením lze dosáhnout snížení teplotního maxima v primární zóně a tím ke snížení tvorby termických NO_x . Nejlépe ho lze realizovat při návrhu konstrukce nového zařízení, ve stávajících zařízeních lze tohoto efektu dosáhnout jen v omezené míře za cenu snížení účinnosti kotle.

3.1.3. Podstechiometrické spalování

Tato metoda spočívá v rozdělení toku spalovacího vzduchu do spalovací komory na primární a sekundární větev. K palivu se nejprve přivádí primární vzduch s podstechiometrickým obsahem kyslíku, přičemž dochází k nedokonalému spálení paliva a vytvoření redukční atmosféry, ve které dochází k redukci NO jak ji vyjadřuje rovnice 3.1.



Nad touto vrstvou je přiváděn vzduch sekundární, který zajistí dokonalé prohoření nespálených zbytků paliva. Toto opatření zajišťuje snížení obsahu palivových NO_x a snížením teplotních maxim též částečně termické NO_x .

Pokud se jedná o zařízení s více než jednou řadou horizontálně uspořádaných řad hořáků (týká se zařízení pro spalování plyných a kapalných paliv) lze toto opatření realizovat tak, že do první řady hořáků je přivedeno podstechiometrické množství vzduchu a do dalších pak množství s přebytkem kyslíku, což vede ke stejnému účinku. Též je možné poslední řadu hořáků provozovat bez paliva a hořáky provozovat pouze pro přívod sekundárního vzduchu.

3.1.4. Recirkulace spalin

Metoda spočívá v odběru ochlazených spalin (za ekonomizérem, příp. za ohřívákem vzduchu) jejich zavedení do vzduchovodu primárního vzduchu. Ve spalovacím prostoru se sníží množství kyslíku, sníží teplotní maximum a tím tvorbu termických NO_x . Pro dokonalé prohoření paliva je pak chybějící vzduch k plameni dopravit sekundární větví.

Tato metoda je použitelná u zařízení, kde spalování probíhá za vysokých teplot, např. při spalování kvalitního černého uhlí nebo zemního plynu. Není příliš účinná při spalování hnědého uhlí nebo biomasy.

Při použití recirkulace je nutné uvažovat se změnou teplotních poměrů a podmínek pro přestup tepla a se zvýšeným průtokem spalin. S těmito faktory je třeba uvažovat při aplikaci metody na již existující zařízení. Rovněž je nutné brát na zřetel zvýšené ztráty a z toho vyplývající snížení účinnosti spalovacího zařízení.

3.1.5. Zavádění vzduchu nad hořáky

Toto opatření je možno realizovat na stávajících zařízeních přivedením sekundárního vzduchu (OFA – over fire air) nad poslední řadu hořáků. Ty se sprovazují jen s minimálním přebytkem vzduchu a dohořívání poté probíhá ve směsi s právě s tímto přivedeným vzduchem. Efekt této metody opět spočívá ve vytvoření redukční atmosféry CO. K dosažení požadovaného výsledku je důležitou podmínkou optimální doba styku v redukční atmosféře a z tohoto vyplývající požadavek na minimální vzdálenost mezi okrajem plamene a přívodem sekundárního vzduchu.

3.1.6. Postupný přívod sekundárního paliva a spalovacího vzduchu.

Jedná se prakticky o stejný postup jako v předchozím případě, rozdíl je v tom, že pod OFA tryskami je navíc přivedeno přídatné palivo, které ještě dále obohatí spalovací atmosféru o další oxid uhelnatý, čímž se efekt redukce NO zesílí. Jako sekundárního paliva lze použít buď základního paliva, nebo se efektivním ukazuje používání zemního plynu, příp. ještě lépe např. vysokopecního plynu, který obsahuje cca 28% CO.

3.2. Sekundární metody

Tyto metody se rozdělují na

- mokré: velká škála možností a variací vypírek spalin, často kombinovaných s odsířením spalin. Práce se jimi kvůli obsáhlosti tématu dále podrobněji nezabývá.
- suché
 - selektivní katalytickou redukcí
 - selektivní nekatalytickou redukcí

3.2.1. Selektivní katalytická redukce (SCR)

Metoda technicky náročnější, ale z obou výše uvedených účinnější. Její princip je založen na použití katalyzátoru umístěného v reaktoru.

Zařízení tvoří reaktor a tlaková nádoba s kapalným čpavkem (NH_3) a odpařovačem. Před reaktorem se do proudu spalin vpouští odpařený NH_3 , tento proud se vhodně tvarovanými vestavěnými deskami v hlavě reaktoru rovnoměrně rozdělí na celou plochu a do katalyzátoru již vstupuje homogenizovaná směs spalin s NH_3 , kde probíhá dominantní redukční reakce (rovnice 18) při teplotách 240 – 480°C (dle katalyzátoru) [2, str.188-9].



Účinnost SCR je závislá na:

- velikosti a druhu aktivní plochy
- objemové rychlosti jako míry doby prodloužení spalin v katalyzátoru
- stechiometrickém poměru $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$
- koncentraci O_2 a jejím rozdílu u NO_x před a za katalyzátorem

Katalyzátory se rozdělují podle

- použitých materiálů
 - na bázi oxidu titaničitého
 - na bázi oxidů železa

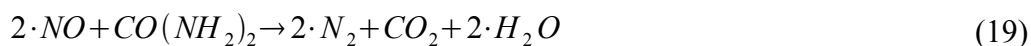
- na bázi zeolitů
- s aktivními uhlíkovými materiály
- konstrukce
 - deskové
 - blokové
 - peletizované

Životnost katalyzátoru je ovlivněna charakterem provozu a druhem používaného paliva a je od 3 (uhlí) do 7 let (plyn) [2, str.120]. Přerušovaný charakter provozu snižuje životnost nejvíce, protože při častých odstávkách dochází ke kondenzaci kyselin a tím narušování aktivní vrstvy.

Nevýhodou SCR jsou náklady spojené s investicí, kde podstatnou položkou je katalyzátor a jeho životnost.

3.2.2. Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

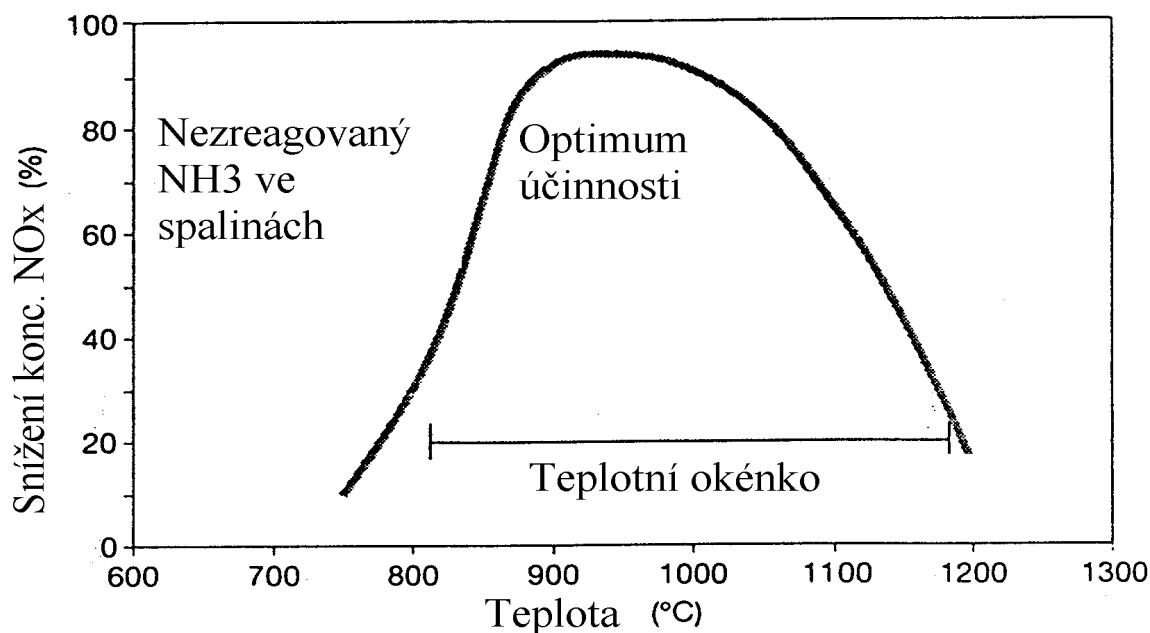
Metoda spočívá ve vstřikování redukčního činidla, kterým je buď čpavek nebo močovina, do proudu spalin, kde probíhá redukce NO. Při použití NH_3 je rovnice stejná jako u SCR (3.2), při použití močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ platí rovnice 19.



Žádoucí reakce probíhá v relativně úzkém tepelném intervalu, zvaném teplotní okénko (TO). Při teplotě nižší než 820°C redukce neproběhne a nezreagovaný NH_3 uniká se spalinami, pokud teplota na druhé straně překročí 1150°C nastává oxidace čpavku. Průběh účinnosti redukce na TO je zobrazen na grafu 4.

Z tohoto důvodu je velmi důležitá volba prostoru vstřiku, které musí předcházet vyšetření teplotních poměrů v spalovacím prostoru. Rovněž je nutné mít na zřeteli skutečnost, že tyto poměry se mohou měnit se změnou výkonu zařízení a pro tuto eventualitu mít připraveno řešení (např. v podobě více vstřikovacích míst), které bude schopno tento proces změněným podmínkám přizpůsobit.

Graf 4 : Závislost účinnosti redukce na teplotě[2]



Každé z obou činidel má TO mírně odlišné. U čpavku je interval posunut níže na hodnoty 850 – 1000°C, u močoviny je v rozmezí 950 – 1100°C. Přídavkem některých chemikálií (např. metanolu), malého množství vodíku nebo zemního plynu má účinek v rozšíření intervalu TO.

Volba močoviny se ukazuje vhodnější hlavně z pohledu bezpečnosti. Kapalný čpavek vyžaduje skladování v tlakové nádobě za dodržování přísných bezpečnostních předpisů, která zčásti platí i pro čpavkovou vodu; zatímco močovina je krystalická látka, jejíž vodný roztok lze bez bezpečnostních rizik skladovat v nádobě beztlaké.

Rozstřík činidla v kapalném skupenství je lépe provádět současně více tryskami tak, aby došlo k jeho optimálnímu rozprášení do prostoru. Dbá se na to, aby velikost kapek nebyla příliš malá, což by mohlo mít důsledek v předčasném vypaření v oblasti teplot nad TO a zároveň aby nebyly příliš velké, kdy by se s pozdějším odpařením projevil efekt opačný, označovaný též jako čpavkový skluz.

Hnacím médiem činidla do trysek bývá:

- stlačený vzduch
- voda
- pára
- recirkulované spaliny

Neopomenutelným faktorem pro hospodárný a ekologicky nezávadný provoz denitrifikace je normalizovaný stechiometrický poměr (NSR) NH_3/NO_x , resp. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{NO}_x$ který má podstatný vliv pro účinnost metody. Stojí zde vedle sebe dvě hlediska, jednak snaha o maximální účinnost a proti ní maximální možný únik nezreagovaného činidla, jenž by neměl přesáhnout hodnotu $50 \text{ mg} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$ [2, str.122]. Hodnota poměru by se ve skutečných podmínkách měla pohybovat kolem $\text{NSR} = 2$.

Dalším důležitým aspektem k dosažení účinnosti je minimální doba setvání reagentů v intervalu TO, která by se měla pohybovat na hodnotě 200 ms.

Ekonomické hledisko je hlavní předností SNCR, protože investiční náklady na její realizaci se pohybují ve srovnání s metodou SCR na úrovni okolo 20% [2, str.120].

4. Využití SNCR v praxi

Pro ukázkou použití sekundární metody denitrifikace spalin v praktickém provozu jsem zvolil zařízení SNCR regeneračního kotle Biocelu Paskov.

4.1. Regenerační kotel

(Zpracováno podle [5].) Technologie výroby sulfitové buničiny v Biocelu Paskov je postavena na vaření dřevní štěpky v kyselé lázni věžové kyseliny $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ v párou vyhřívaných tlakových nádobách. Po ukončení procesu vaření je z nich odčerpána surová buničina, která po vyprání pokračuje k dalšímu zpracování. Magneziumbisulfitový výluh z vařáků, obsahující kromě kyseliny, vody, zbytků vláken i organické sloučeniny je

potrubím veden na odparku, kde je nejprve neutralizován a poté odpařením vody zahušťován. Část výluhů je potrubím dopravována na provoz kvasného hospodářství (fermentace), kde se sacharidů v něm obsažených využívá k výživě speciálního druhu kvasnic. Tento vedlejší produkt závodu (Vitex) je prodáván jako krmivo hospodářských zvířat. Z odparky vystupující hustý výluh je následně spalován v regeneračním kotli, vznikající spaliny jsou po vychlazení teplosměnnými plochami přivedeny do elektroodlučovačů tuhých znečišťujících látek (elektrofiltrů – EF). V nich je zachycen pevný úlet, z největší části tvořený oxidem hořečnatým (MgO). Spaliny z EF postupují do provozu sekundární regenerace, která je tvořena čtyřstupňovou alkalickou vypírkou. Zde z nich je absorbentem – hydratovaným MgO z EF - zachycován SO₂ za vzniku věžové kyseliny, která je po úpravě čerpána k vařákům pro nové použití. Takto vyčištěné spaliny o teplotě cca 70°C jsou vypouštěny komínem do ovzduší.

Regenerační kotel, z důvodu své pozice v tomto cyklu, je označen nikoli za energetické, ale technologické zařízení.

4.2. Popis kotle

(Zpracováno podle [6].) Konstrukce RK je podtlaková se dvěma tahy, jednobubnová s přirozenou cirkulací. Plášť tvoří membránová stěna a celé těleso je na nosné konstrukci zavěšeno. Tlakový celek je tvořen bubnem, výparníkem, třemi přehříváky páry a dvěma ekonomizéry umístěnými v II. tahu.

Napájecí voda o tlaku 12,5 MPa a teplotě 145°C je přiváděna přes napájecí hlavy vstupuje do ekonomizéru EKO 1, odkud ohřáta spaliny vstupuje do LUWO, kde část tepla předává spalovacímu vzduchu. Ochlazená voda je přivedena do Doležalova chladiče, kde je ohřívána sytou párou z bubnu, dále je vedena do EKO 2 (EKO 2/1 a EKO 2/2), kde je dále ohřívána spaliny a za nimi je přivedena do bubnu.

Pára. Voda přirozeně cirkulující mezi bubnem a komorami přes spádové trubky a stěny kotle zajišťujícími přívod tepla se zahřívá na bod varu. Vznikající pára je z bubnu odváděna trubkami umístěnými v jeho vrchní části postupně do přehříváků SH1, 2 a 3.

Regulace výstupní teploty přehřáté páry v chladiči páry mezi SH1-2 a SH2-3 se provádí vstřikováním parního kondenzátu odebíraného z Doležalova chladiče.

Vysokotlaká pára vystupuje z kotle parovodem do provozu energetiky, kde je její energie využito k pohonu protitlakových turbin sloužících pro pohon elektrických generátorů. Z nich je odváděna rozvody do závodu, kde je použita k technologickému využití pro pokrytí tepelného příkonu jednotlivých středisek.

Tabulka 6: Jmenovité parametry výstupní páry:

výkon	174	t·h ⁻¹
provozní přetlak	8,45	MPa
teplota	485 ± 5	°C

Spalovací vzduch. Vzduch je z vnějšího prostředí nasáván ventilátorem a vzduchovodem veden nejprve k ohřevu ve výměníku LUWO, v kterém je zahřát napájecí vodou, dále je veden do výměníků LUWO 1 a LUWO 2, ve kterých je zužitkováváno teplo spalin. Předeřtý vzduch je nakonec přes rozdělovací skříň rozváděn k jednotlivým hořákům.

Kromě čerstvého vzduchu se k spalování používá i vzdušnina ze zařízení označovaného ZLP (zařízení na likvidaci pachů), které slouží k omezení šíření zápachu z odplynění emisních zdrojů závodu (varna, odparka) do okolí. Vzdušnina je svedena do jednoho potrubí, přes lapač kapek pokračuje do směšovacího ohříváku, kde je zahřata horkým vzduchem (ten je vyveden ze vzduchovodu za LUWO 2) nad teplotu rosného bodu; je nasávána ventilátorem, který zajišťuje dopravu do vzduchovodu před LUWO 1.

Palivo. Hlavním palivem je hustý výluh, pomocným zemní plyn. Hustý výluh, je medově viskózní kapalina hnědočerné barvy s výhřevností $Q_i \approx 8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Obsahuje rozpuštěné organické látky ze zpracované dřevní hmoty (lignin), produkty neutralizace (sloučeniny síry a hořčíku), v menším množství též soli jiných kovů a vodu. Jeho chemické složení není zcela stálé a pouze pro ilustraci jsou v tabulce 7 uvedeny hodnoty elementární analýzy paliv provedené akreditovanou laboratoří.

Tabulka 7: Elementární analýza paliva

W_t^r	A^d	Q_s^d	Q_i^r	C_t^d	H_t^d	N^d	S_t^d	O_d^d
%	%	MJ·kg ⁻¹	MJ·kg ⁻¹	%	%	%	%	%
44,9	10,88	16,54	7,42	43,2	4,62	0,41	8,71	32,2

Hustý výluh je skladován ve třech vyhřívaných zásobnících, kvůli homogenizaci a ochraně před sedimentací vybavených míchadly.

Spalování výluhu. Ze zásobníku je výluh dopravován čerpadlem k přes parní ohřívač potrubní trasou k hořákům kotle. V nich je rozprašován středotlakou parou odebranou z provozu energetiky a redukovanou na tlak z/na 1050/850kPa. Vznikající mlha se mísí s horkým spalovacím vzduchem a v prostoru spalovací komory hoří.

Kotel je vybaven 18 hořáky, z nichž je v provozu současně maximálně 10, ostatní se v pravidelných intervalech promýváním čistí od úsad, které na jejich vnitřních plochách za provozu vznikají. Z těchto 18 hořáků je 6 konstruovaných pro kombinovaný režim, který je určen k dosažení potřebných teplot spalovací komory při nájezdu RK. Palivem pro tyto hořáky je kromě hustého výluhu navíc zemní plyn.

4.3. Zdroje NO_x

S ohledem na teploty při nichž dochází ke spalování výluhu, tj. 1200 – 1300°C lze odvodit, že vznik NO_x je zapříčiněn všemi třemi mechanismy, tak jak jsou popsány v kap. 2.1, tedy že jsou tvořeny palivovými, termickými i promptními, kdy dominanci za těchto podmínek mají palivové NO_x. Významným zdrojem dusíku v palivu je čpavek, který je do něj dávkován v provozu fermentace k úpravě pH.

4.4. Emisní limity RK

Ze skutečnosti, že RK není primárně energetickým zdrojem, ale technologickým zařízením vyplývají některá specifika. Emisní limity jsou určeny nařízením vlády č. 615/2006 Sb. O Stanovení emisních limitů a dalších podmínek provozování ostatních

stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. Určený limit pro výrobu buničiny uvádí tabulka 8.

Tabulka 8: Emisní limity z nař.vl.č.615/2006 Sb.

měrná výrobní emise [$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$]		vztažné podmínky	kategorie
SO_2	sloučeniny síry vyjádřené jako síra	$^{\circ}\text{C}$	velký zdroj
20000 ¹⁾	350 ²⁾		

¹⁾ Platí při sulfítovém způsobu výroby včetně emisí ze spalování sulfítových výluhů na hmotnostní jednotku vyrobené absolutně suché vařákové buničiny.

²⁾ Platí u sulfátového způsobu výroby při centrální likvidaci zápachajících látek, na jednotku vyrobené absolutně suché vařákové buničiny.

Z těchto limitů došlo k přepočtu a určení limitu NO_x , který je stanoven v Integrovaném povolení čj. MSK 8279/2005/ŽPZ/Klv/0015 ze dne 8.9.2005 (tabulka 9). Je zde rovněž uveden limit platný po spuštění zkušebního provozu nového regeneračního kotle RK 2.

Tabulka 9: Emisní limit RK

látko	hmotnostní tok	emisní limit	vztažné podmínky	monitoring
NO_x	$\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$		
	>10	500	vlhké spaliny	kontinuální měření
	neuveden ¹⁾	500 ¹⁾	5% O_2 ¹⁾	

¹⁾ budoucí limit platný po spuštění zkušebního provozu RK 2.

4.5. Možnosti redukce emisí RK

Protože by technologicky byla jen obtížně aplikovatelná některá z primárních metod a proti SCR stojí dvě skutečnosti, a to nekontinuální provoz eliminačního zařízení a výše investičních nákladů, byla nakonec zvolena metoda SNCR.

Jednodušší skladování a manipulace s redukčním činidlem je důvodem, proč byla vybrána varianta s použitím močoviny, konkrétně s produktem AdBlue® (výrobce Brenntag), což je její vodný roztok s koncentrací 32,5%.

4.5.1. Popis denitrifikačního zařízení

Zařízení zajišťuje dopravu a regulaci množství močoviny do spalínového traktu kotle. K provozu zařízení je zapotřebí zdroje elektrického proudu, vody, stlačeného vzduchu a roztoku. První tři jsou zajištěny z rozvodů závodu, roztok nákupem od distributorů.

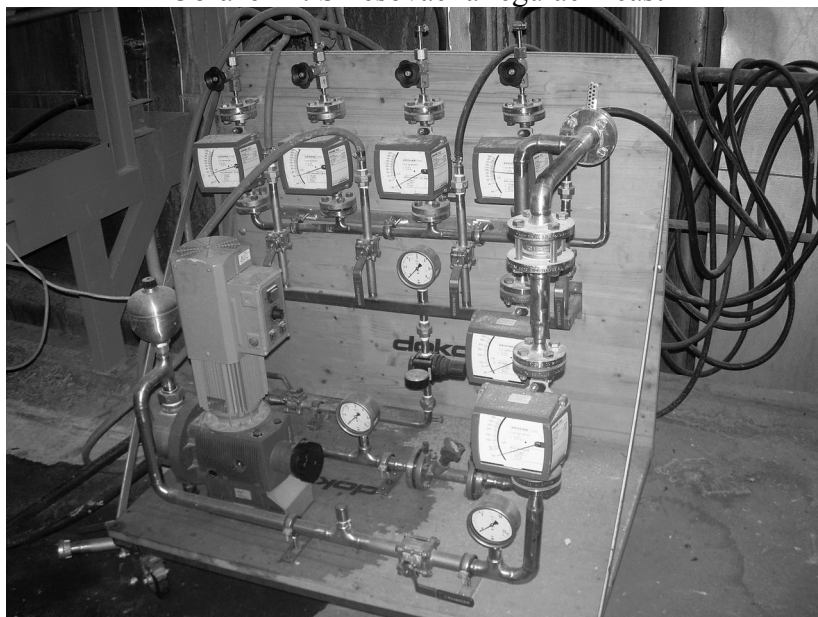
Vlastní zařízení sestává ze tří částí:

- skladovací a spojovací
- směšovací a regulační
- trysek

Skladovací a spojovací. Tato se skládá z běžných plastových 1m³ kontejnerů. Navíc, protože průtokoměr dávkovacího čerpadla se ukazuje být pouze orientačním, mají i funkci měřicí, když se z rozdílu hladin v měřeném časovém rozmezí určuje skutečně spotřebované množství roztoku. Spojovacími částmi jsou pryžové hadice, zajišťující přívod vzduchu, vody a roztoku mezi zásobníkem, směšovačem a tryskami

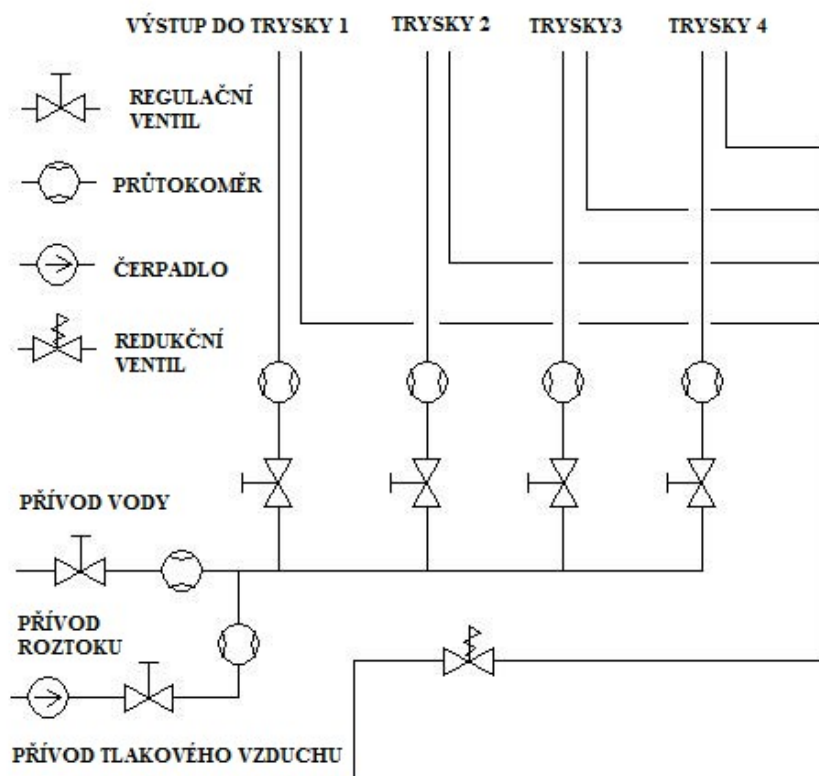
Směšovací a regulační. (obrázek 1) Zajišťuje ředění a přesné dávkování roztoku pro trysky. Skládá se z čerpadla vybaveného regulací, potrubních rozvodů roztoku, vody a jejich směsi, regulačních ventilů s průtokoměrem pro každou větev a jedním pro dávkovaný roztok a čistou vodu.

Obrázek 1: Směšovací a regulační část



Tato část zařízení pracuje tak, že do přiváděné vody je dávkovacím čerpadlem vstřikováno žádané množství močoviny, dojde k promíšení a tato směs je rozvedena do čtyř větví vybavených ručně řízeným regulačním ventilem. Takto je možno rovnoměrně nastavit množství směsi do trysek. Je zde rovněž umístěn redukční ventil stlačeného vzduchu, který snižuje jeho tlak na hodnotu požadovanou (z/na 620/200kPa) pro bezchybnou funkci trysek. Na obrázku 2 je zakresleno schéma této části

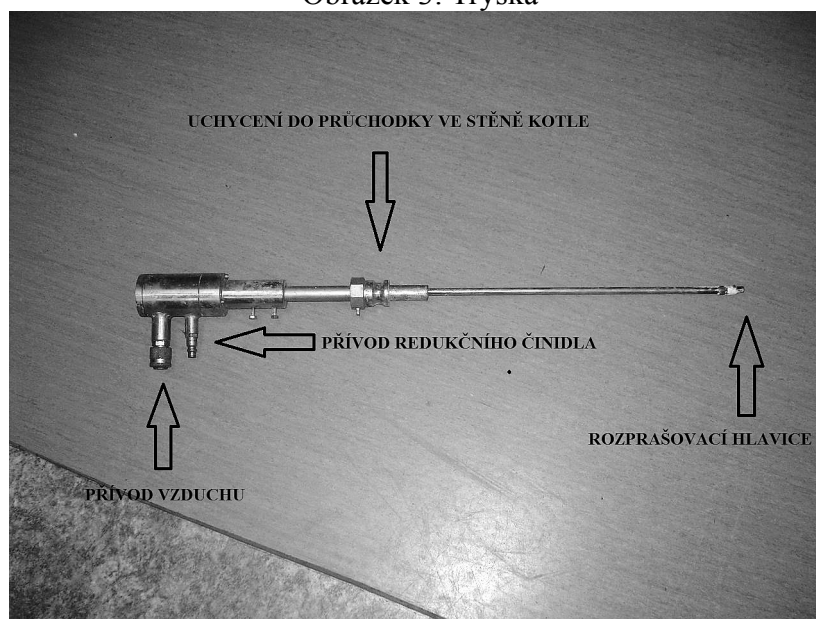
Obrázek 2: Schéma směšovací a regulační části



Trysky: Protože je pro co nejrychlejší vypaření roztoku ve vnitřním prostoru kotle žádoucí roztok rozptýlit na co nejdrobnější kapičky, je zařízení k tomuto účelu vybaveno tryskami, ve kterých se k rozprašování používá tlakového vzduchu.

Jedná se o difuzor, ve kterém se do proudu vzduchu vstříkuje redukční směs. Fotografie trysky je na obrázku 3.

Obrázek 3: Tryska



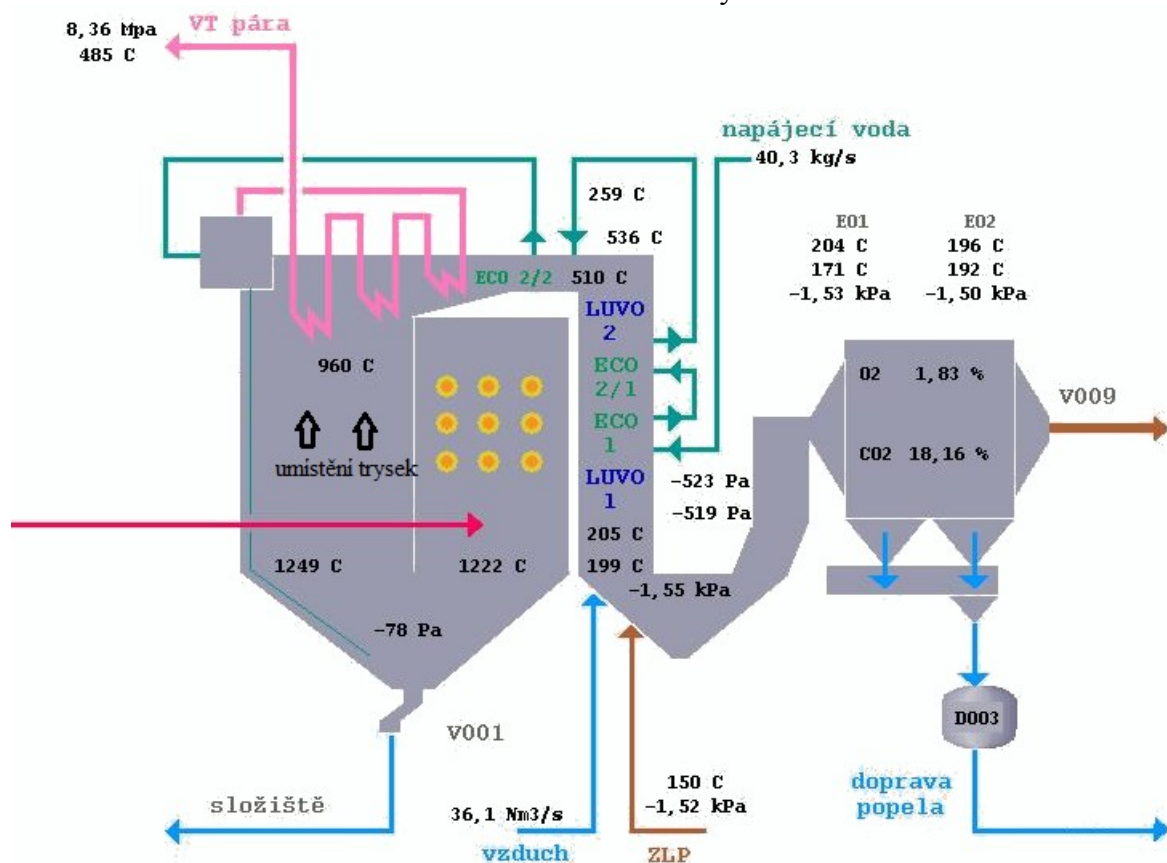
Trysky se umísťují v 1.tahu před přehřívákem SH3 do čtyřech z osmi průchodkami vybavených otvorů v membránové stěně, po čtyřech na pravé a levé straně kotle. Přibližné umístění těchto míst v pohledu na kotel ukazuje obrázek 4.

Otvory skrz praporky byly k tomuto účelu dodatečně vytvořeny v místech, kde měřením za obvyklých provozních podmínek byly zjištěny teplotní podmínky splňující parametry teplotního okénka.

Vyústění trysek do proudu spalin je ve vzdálenosti cca 30 cm od stěny kotle, aby se předešlo kontaktu chemikálie s vnějším povrchem tlakového celku a tím jeho možnému poškození korozí. Průtok směsi tryskou zaručuje odvod tepla, které by jinak způsobilo její znehodnocení.

Manipulace se zařízením. Zprovoznění probíhá otevřením přívodu čisté vody a vzduchu. Po nastavení rovnoměrných průtoků do všech větví jsou trysky zavedeny do kotle, uvede se v činnost čerpadlo a nastaví se požadované množství roztoku. Další činnost potom spočívá v občasné kontrole a případné úpravě jednotlivých průtoků a v kontrole množství roztoku v kontejneru a přemístění hadice sání čerpadla při jeho vyprázdnění.

Obrázek 4 : Umístění trysek



5. Ověření účinnosti zařízení experimentem

Jedním z cílů práce je experimentální ověření funkčnosti SNCR na RK se zaměřením na optimalizaci koncentrace NO_x ve spalinách a vyjádření empirické funkční závislosti poměru koncentrace NO_x ve spalinách na množství dodávaného roztoku.

5.1. Popis experimentu

Po zkušenostech z předchozím provozem, kdy pro snížení koncentrace byl roztok dávkován v množství 1200 l/den je tato hodnota pro následující zkoušku uvažována jako základní (100% ZM). Bude provedeno 5 zkoušek s postupně se snižujícím množstvím roztoku (tabulka 10), v trvání 60 minut, s dobou stabilizace 15 - 20 minut. Během zkoušky budou zaznamenávány hodnoty uvedené v tabulce 11.

Tabulka 10: Stanovené množství roztoku v jednotlivých zkouškách

zkouška č.		1	2	3	4	5
množství	$\text{l} \cdot \text{den}^{-1}$	2400	2100	1800	1500	1200
ZM	%	200	175	150	125	100

Tabulka 11: Sledované veličiny

veličina	jednotka	metoda		záznam	
teplota	$^{\circ}\text{C}$	teploměr	dálkově	provozní počítač	elektronicky
přebytek O_2	%	analyzátor		kontinuální měření	
koncentrace NO_x	$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	analyzátor		provozní počítač	
spalovaný výluh	$\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$	průtokoměr			
průtok roztoku	$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	hladinoměr	místně	ručně	protokol

Pro vyhodnocení experimentu bude vypočteno pět výsledných hodnot z jednotlivých měření, což budou střední hodnoty minutových průměrů v jednotlivých intervalech měření bez započtení přechodných hodnot.

Srovnávací hodnotou bude střední hodnota naměřených minutových průměrů před zahájením a po ukončení provozu zařízení, bez započtení přechodných hodnot.

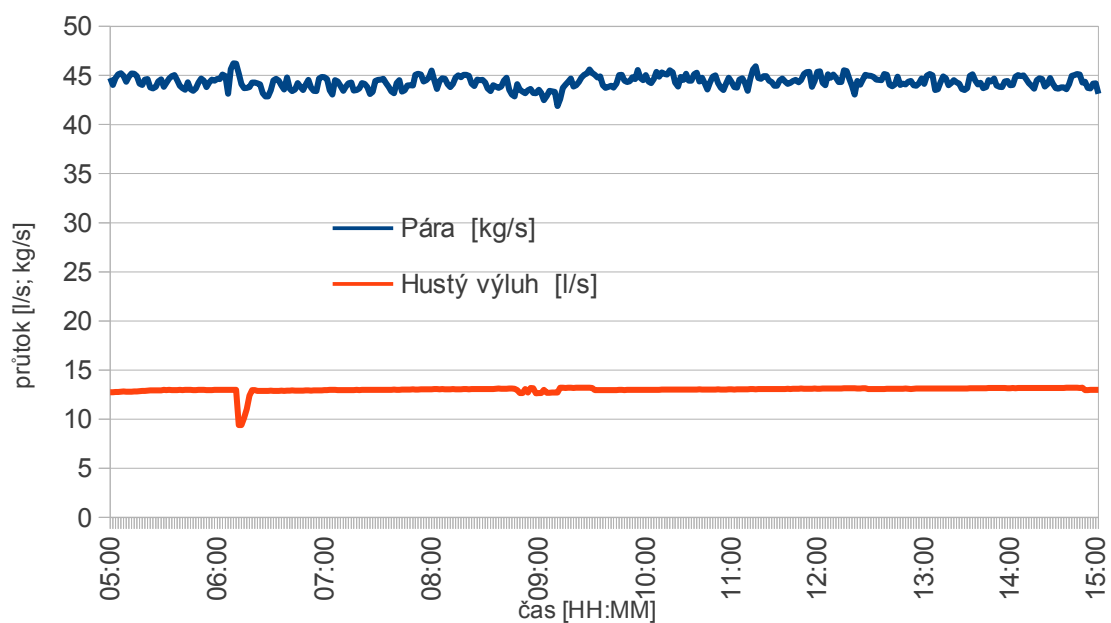
Výsledek experimentu bude srovnáním výsledných hodnot z jednotlivých intervalů se srovnávací hodnotou, vyjádřenou rozdílem hmotnostních koncentrací v absolutních jednotkách [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] a v procentech [%].

Závislost snížení koncentrace NO_x ve spalinách na množství dodávaného roztoku, za předpokladu lineárního průběhu funkce, bude počítána aproximací hodnot rozdílů naměřených hodnot a srovnávací hodnoty [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] s hodnotou objemového průtoku roztoku [$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$].

5.2. Průběh měření

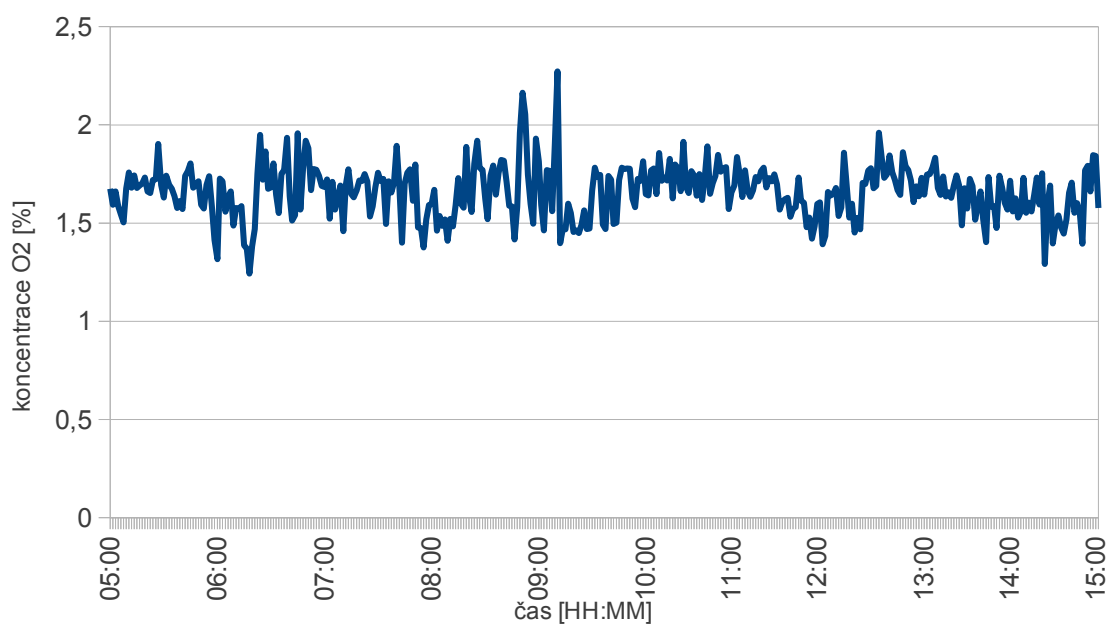
Provozní měření proběhlo 12.4.2012 v době mezi 7 a 14h. Výkon vyjádřený množstvím vyráběné páry a množstvím spalovaného výluhu (graf 5) byl na ustálených hodnotách bez výrazných výkyvů.

Graf 5: Parní výkon a množství spalovaného výluhu



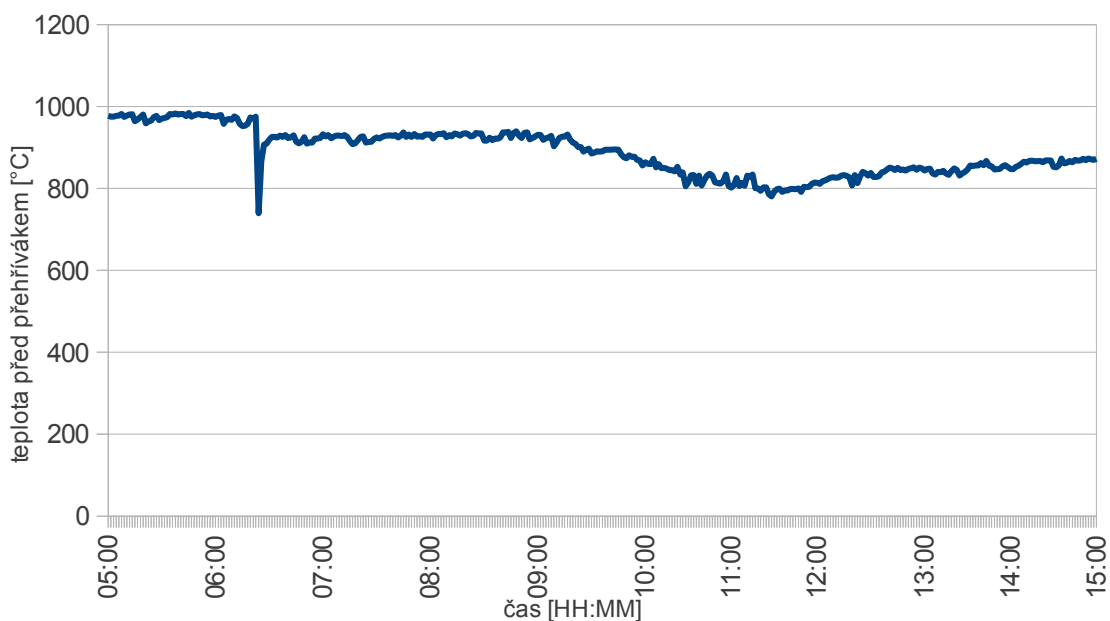
Spalování vyjádřené koncentrací kyslíku (graf 6) probíhalo rovněž bez výrazných změn.

Graf 6: Koncentrace O₂ ve spalínách



Průběh teploty, sledovaný provozním teploměrem ve vzdálenosti cca 2m od trysek, ovlivnil chod ofukovačů a manipulace s hořáky. Projevil se v poklesu její hodnoty tak jak je patrné z grafu 7. Výsledky měření mohly být změnou teploty ovlivněny.

Graf 7: Teplota spalín před přehřívákem



Při měření se projevila ne zcela přesná regulace dávkovacího čerpadla, což mělo vliv na skutečné množství směsi, která se v jednotlivých měřeních odchýlila od stanovených. Tato nepřesnost však neměla na výsledek experimentu žádný dopad, neboť při zpracovávání byla použita skutečně naměřená množství.

Tabulka 12: Skutečná množství dávkovaného roztoku a časy měření

zkouška č.		1	2	3	4	5
skutečné množství		125	85	72,5	60	45
doba měření		7 ²⁰ -8 ³¹	8 ⁵³ -9 ⁵³	10 ²⁵ -11 ²⁵	11 ⁴⁵ -12 ⁴⁵	13 ⁰⁵ -14 ⁰³
množství	l·h ⁻¹	105,63	85	72,5	58,33	46,54
ZM	%	211	170	145	120	93

5.3. Výsledky měření

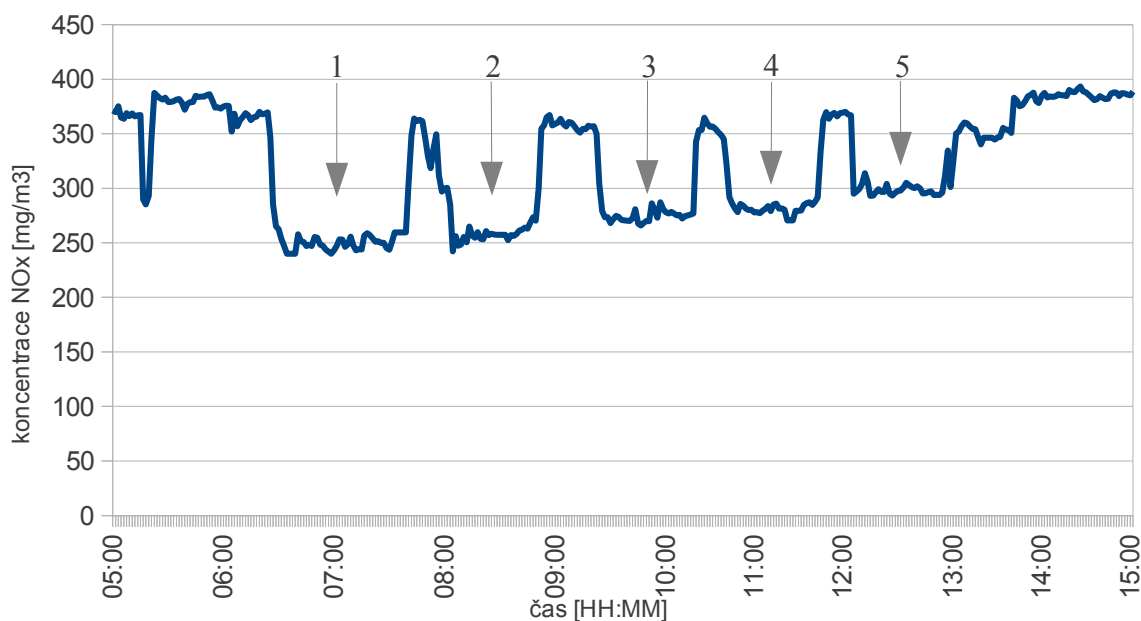
Vytvoření redukční atmosféry při experimentu mělo na obsah sledované složky vliv, který se projevil velmi brzkou odezvou. Mezi sepnutím čerpadla roztoku a časem kdy bylo na terminálu kontinuálního měření zaznamenáno náhlé snížení hodnot uplynulo přibližně deset minut a totéž platí o reakci na jeho vypnutí. Výsledné a srovnávací hodnoty jsou uvedeny v tabulce 13

Tabulka 13: Naměřené hodnoty

Měření č.		1	2	3	4	5	srovnávací
hodnota	mg·m ⁻³	250	258	275	281	297	378

Na grafu 8 jsou zobrazeny minutové průměry naměřených hodnot emisí NO_x.

Graf 8: Emise NO_x během experimentu



Na grafu 8 jsou velmi zřetelně viditelné šipkami označené časové oblasti, ve kterých měření proběhla. Je zde rovněž patrný „šestý“ propad hodnot, který však již není součástí měření, ale jedná se důsledek odstavení zařízení. To je prováděno propláchnutím celého zařízení od zbytků roztoku čistou vodou a právě jeho zbytky se projevíly tímto efektem. Hodnoty z tohoto časového intervalu nebyly využity.

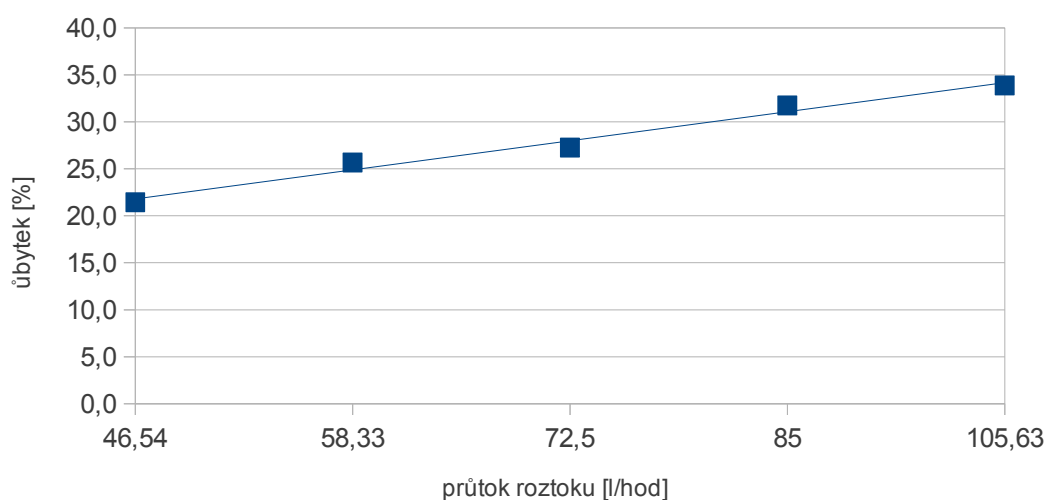
Tabulka 14. ukazuje změnu hodnot v jednotlivých měřeních v absolutním množství jako rozdíl mezi srovnávací a výslednou hodnotou a tentýž rozdíl udaný v procentech.

Tabulka 14 : Snížení hodnot emisí v jednotlivých měřeních

měření		1	2	3	4	5
rozdíl	mg·m ⁻³	128	120	103	97	81
	%	33,9	31,7	27,2	25,7	21,4

Procentní úbytek v závislosti na objemovém průtoku roztoku zobrazuje i graf 9 proložený regresní přímkou. Měření objemového průtoku je v něm kvůli vzestupné posloupnosti hodnot postaveno v opačném pořadí než při průběhu experimentu.

Graf 9 : Snížení procentních hodnot emisí v jednotlivých intervalech



Výpočet funkční závislosti

Tato závislost má vyjadřovat objemový průtok roztoku \underline{v} [l·h⁻¹] jako funkci úbytku (snížení) koncentrace NO_x $\underline{\Delta c}$ [mg·m⁻³] ve spalínách.

Při pohledu na graf 9 a průběh regresní přímky lze pro experimentální interval $\underline{v} \in (46,5 - 105,6)$ [l·h⁻¹] zjednodušeně předpokládat její lineární průběh a k jejímu určení je použita metoda nejmenších čtverců.

Výpočet:

Tabulka 15: Tabulka hodnot funkce

x_i	81	97	103	120	128
y_i	46,54	58,33	72,5	85	105,63

$$c_1 \cdot \sum_{i=1}^5 x_i^2 + c_2 \cdot \sum_{i=1}^5 x_i = \sum_{i=1}^5 y_i x_i$$

$$c_1 \cdot \sum_{i=1}^5 x_i + c_2 \cdot \sum_{i=1}^5 1 = \sum_{i=1}^5 y_i$$

$$\sum_{i=1}^5 x_i^2 = 57363 \quad ; \quad \sum_{i=1}^5 x_i = 529 \quad ; \quad \sum_{i=1}^5 y_i x_i = 40615,71 \quad ; \quad \sum_{i=1}^5 y_i = 368$$

$$57363 \cdot c_1 + 529 \cdot c_2 = 40615,71 \quad ; \quad 529 \cdot c_1 + 5 \cdot c_2 = 368$$

$$c_1 = 1,21 \quad ; \quad c_2 = -53,93$$

Výsledný tvar funkce:

$$v = 1,21 \cdot \Delta c - 53,9 \quad (20)$$

kde : v objemový průtok 32 % roztoku močoviny [$l \cdot h^{-1}$]
 Δc rozdíl srovnávací a výsledné koncentrace NO_x [$mg \cdot m^{-3}$]

Rovnice je obecně platná pro rychlý výpočet potřebného objemového množství redukčního činidla při překročení emisních limitů za provozu zařízení. Pro jeho výpočet se do rovnice (20) dosadí za Δc rozdíl naměřené a limitní hodnoty koncentrace NO_x , výsledný průtok se seřídí regulátorem čerpadla a optimalizace tím bude provedena.

6. Závěr

V práci jsem se snažil o přiblížení problematiky současného stavu technických možností při eliminaci NO_x jakožto jedné ze zátěží, kterými průmyslová činnost působí na životní prostředí.

V úvodní části jsem jednotlivě popsal všechny oxidy dusíku, vysvětlil mechanismy jejich vzniku ve velkých spalovacích zařízeních a popsal škodlivé dopady jejich imisí na člověka a životní prostředí. Jmenoval jsem základní legislativní normy zabývajícími se ochranou ovzduší a citoval z nich emisní limity pro jednotlivé kategorie zdrojů znečištění.

Popsal jsem principy primárních denitrifikačních metod vedoucích k minimalizaci množství emisí NO_x již při jejich vzniku, výhody a rizika při jejich zavádění. Podrobněji jsem se věnoval sekundárním metodám, selektivní katalytické a nekatalytické redukci, založených na redukci oxidu dusnatého na molekulární dusík za použití čpavku (resp. močoviny) a které zajišťují dodatečnou eliminaci oxidů dusíku ze spalín. U nich jsem zmínil i jejich porovnání z hledisek účinnosti a nákladů na pořízení a provoz.

V praktické části práce jsem se věnoval využití zařízení využívající metodu selektivní nekatalytické redukce v regeneračním kotli. Popsal jsem kotel, jeho části a místo v technologickém schématu Biocelu Paskov včetně denitrifikačního zařízení.

Pro ověření funkce denitrifikačního zařízení jsem provedl provozní experiment, při kterém jsem v pěti časových intervalech dávkoval do proudu spalín různá množství močoviny. Porovnáním rozdílů naměřených a srovnávacích hodnot v tabulce 14 i pohledem na jejich vyjádření v grafu 8 jsem potvrdil, že zařízení je schopno řídit množství vypouštěných emisí NO_x a že je spolehlivým a levným řešením pro situace při překročení limitu povolené koncentrace.

Na výsledcích experimentu jsem demonstroval přímou úměrnost eliminace emisí NO_x na množství dávkované močoviny v experimentálním intervalu a tuto funkční závislost vyjádřil. Výsledná rovnice (20) je prakticky použitelná jako rychlá pomůcka pro určení potřebného množství roztoku při optimalizaci koncentrace NO_x ve spalínách.

V práci, která svým rozsahem nemohla obsáhnout celou širší problematiku ve všech podrobnostech, jsem popsal nejdůležitější fakta a měla by čtenářům dát alespoň v hrubých rysech představu o současných možnostech při ochraně ovzduší před dopady emisí NO_x při provozu regeneračního kotle.

7. Seznam použité literatury:

[1] NOSKIEVIČ, Pavel. Spalování uhlí. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1998. ISBN 80-7078-197-1.

[2] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. TECHNOLOGIE OCHRANY OVZDUŠÍ A ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH PLYNŮ. VŠCHT Praha, 2003. ISBN 80-7080-517-X. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skrinavo.html>

[3] Ibler Z. a kol., Technický průvodce energetika, 1.díl, BEN – technická literatura 2002, 1.vydání

[4] BOROVEC, Karel. Tvorba N₂O ze spalovacích procesů. Disertační práce v oboru strojírenství. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2003

[5] BIOCEL PASKOV A.S., Technologický reglement PC 22, vydání 7. Paskov 2011

[6] BIOCEL PASKOV A.S., Místní provozní řád , regenerační kotel. Paskov 2007

Internetové zdroje

[11] Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší). [online]. [cit. 2012-01-01]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/pravni-predpisy/zakon-c-86-2002-sb-a-souvisejici-predpisy#p178>

[12] Nařízení č. 146/2007 Sb. o emisních limitech a dalších podmínkách provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. [online]. [cit. 2012-01-01]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/pravni-predpisy/narizeni-c-146-2007-sb-o-emisnich-limitech-a-dalsich-podminkach-provozovani-spalovacich-stacionarnich-zdroju-znecistovani-ovzdusi>

[13] Contribution of different sectors (energy and non-energy) to total emissions of SO₂, NO_x, NH₃, 2008, EEA-32. [online]. [cit. 2012-01-01]. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/contribution-of-different-sectors-energy-1>

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Karlu Borovcovi, Ph.D. za cenné rady,
připomínky a metodické vedení práce.